

53. Komplexe VII.

Titration von Metallen mit Nitrilotriessigsäure H_3X .
Endpunktsindikation durch p_H -Effekte¹⁾

von G. Schwarzenbach und W. Biedermann.

(26. XII. 47.)

A. Titration mit Alkalihydroxyd als Masslösung.

Versetzt man die Lösung eines reinen mehrwertigen²⁾ Metallsalzes mit einem Überschuss der neutral reagierenden Lösung eines Dialkalisalzes $\{K_2(HX)\}$ der Nitrilotriessigsäure, so entsteht eine der Metallmenge äquivalente Menge Säure: $HX^{-2} + Me^{+2} \rightarrow MeX^{-} + H^{+}$, die sich alkalimetrisch titrieren lässt³⁾. Bei einer solchen Titration verändert sich der p_H -Wert nach den Neutralisationskurven der Fig. 1—3.

Kurve I ist das letzte Drittel der Neutralisationskurve der Nitrilotriessigsäure mit den Ionen HX^{-2} und X^{-3} (Aciditätskonstante $= 2 \cdot 10^{-11}$)⁴⁾ als pufferndem System. Der Ausgangspunkt A von I, d. h. die Lösung des Salzes $\{K_2HX\}$, besitzt einen p_H -Wert von 6,8 (bei einer Konzentration von etwa 10^{-3}). Fügt man zu dieser Lösung ein Metallsalz, so fällt das p_H auf B ab. Dieser Punkt B liegt bei der Mehrzahl der Kationen einheitlich bei $p_H = 3,5$. Eine Ausnahme von dieser Regel machen einzig Be^{+2} , Mn^{+2} und Mg^{+2} , bei welchen B etwas weniger tief liegt, nämlich zwischen p_H 4 und 5.

Der Punkt B liegt natürlich um so tiefer, je grösser die Stabilität des sich bildenden Komplexes $[MeX]^{-}$ ist, die man mit der Komplexbildungskonstanten K_k messen kann:

$$K_k = \frac{(MeX)}{(Me) \cdot (X)}$$

Eine Überschlagsrechnung zeigt folgendes: Bei K_k -Werten von über 10^{+10} ist die Ansäuerung durch die Komplexbildung derart stark, dass das System H_2X^{-}/HX^{-2} kräftig zu puffern beginnt. Dies ist der Fall bei Cd^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Hg^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} und bei La^{+3} , Ce^{+3} , Al^{+3} und Fe^{+3} . Bei Mn^{+2} beträgt K_k gerade etwa 10^{+10} und bei Ca^{+2} und Mg^{+2} hat diese Konstante den Wert $1,5 \cdot 10^8$ bzw. $1,0 \cdot 10^7$ ⁴⁾.

¹⁾ Die Untersuchung dieser Titrationsmethoden bildet einen Teil der Dissertation Walter Biedermann, Zürich 1947. Die Resultate wurden dann später nochmals einer eingehenden Prüfung unterzogen, was durch eine Unterstützung aus der Schweiz. Volkswirtschaftsstiftung und von der *Chemischen Fabrik Uetikon* ermöglicht worden ist, und wofür auch hier bestens gedankt sei.

²⁾ Solche p_H -Effekte werden auch von Lithium und Natrium gezeigt, doch sind sie bei diesen einwertigen Metallen für eine titrimetrische Auswertung zu gering.

³⁾ G. Schwarzenbach, Schweiz. Chem. Ztg. **28**, 377 (1945).

⁴⁾ G. Schwarzenbach, E. Kampitsch und R. Steiner, Helv. **28**, 828 (1945).

Wird nun das Gemisch vom Ausgangspunkt B mit Alkali-hydroxyd titriert, so erhalten wir bei sämtlichen zweiwertigen Kationen eine Kurve von der Form II (Fig. 1), mit einem p_H -Sprung C nach Zugabe eines Äquivalentes Base ($a = 1$) pro Metall. Anschliessend an den Sprung gelangen wir aber nicht einfach in das Puffergebiet der Kurve I, welches nochmals mit Kurve I' angedeutet ist, sondern die Kurve biegt früher nach rechts ab. Bei den zweiwertigen Kationen, mit Be als einziger Ausnahme, ist die dadurch bedingte Verkleinerung der Sprunghöhe bei C aber nicht stark ins Gewicht fallend. Den kleinsten Sprung unter diesen Elementen zeigt Cd, dessen Kurve in Fig. 1 wiedergegeben ist.

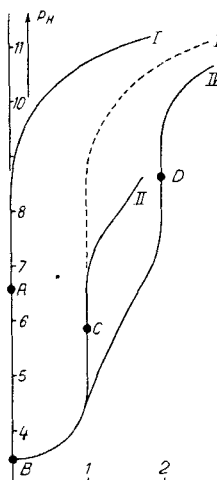


Fig. 1.

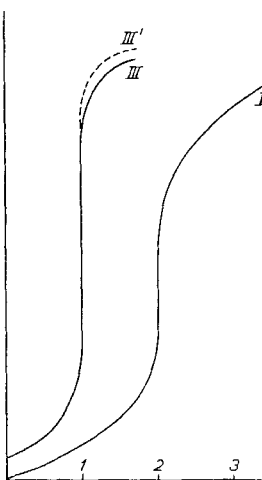


Fig. 2.

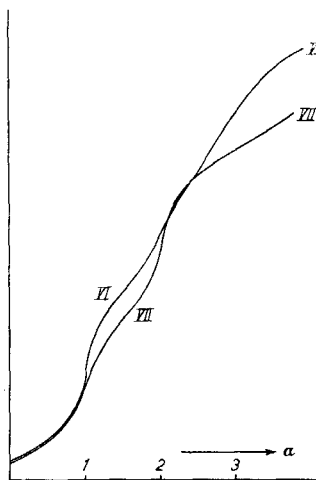


Fig. 3.

a = Mole KOH pro Metall

- Kurve I: K_2HX ohne Metallzusatz.
- Kurve II: Cd mit überschüssigem K_2HX .
- Kurve III: Äquivalente Mengen von Cd und HX^{-2} .
- Kurve IV: La mit überschüssigem K_2HX .
- Kurve V: Äquivalente Mengen von Fe(III) und HX^{-2} .
- Kurve VI: Äquivalente Mengen von Cr(III) und HX^{-2} .
- Kurve VII: Äquivalente Mengen von Al und HX^{-2} .

Anders ist es bei den dreiwertigen Kationen, von denen Ce, La und Fe(III) nicht bei $a = 1$, sondern erst nach Zugabe zweier Äquivalente Base einen kräftigen Sprung zeigen (Kurven IV und V). Diese Kationen können somit als zweiprotonige Säuren titriert werden.

Eine dritte Gruppe von Kationen wird durch Be, Al und Cr(III) gebildet, welche auch bei $a = 2$ keinen kräftigen p_H -Sprung zeigen, weil sich nachher weitere Puffergebiete anschliessen.

Der Grund für die Abweichung der Kurve II von I' liegt entweder in der Bildung höherer Komplexe: $MeX^{-} + HX^{-2} \rightarrow MeX_2^{-4} + H^+$, oder in der Bildung von Hydroxo-

komplexen: $\text{MeX}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeX}(\text{OH})^{-2} + \text{H}^+$. Diese beiden Möglichkeiten kann man dadurch voneinander unterscheiden, dass man Neutralisationskurven von äquimolekularen Gemischen von Metallsalz und HX^{-2} aufnimmt. Kurve III stellt diesen Fall für Cd dar, und ein Vergleich mit Kurve II, die ebenfalls für Cd gilt, zeigt eindeutig, dass das frühe Abbiegen der Kurve nur dann stattfindet, wenn überschüssiges Nitritotriacetat vorliegt. Genau so ist es bei Ca, Co, Cu, Fe(II), Mg, Mn, Ni, Hg, Pb und Zn.

Auch die Kurve III steigt nach dem Sprung nicht ganz in das pH -Gebiet freier KOH auf. Dies wäre beim Verlauf III' der Fall. Der Unterschied zwischen III und III' beträgt zwar nur 0,1—0,2 pH -Einheiten, ist aber prinzipiell wichtig, weil er zeigt, dass die Komplexe MeX^- noch sehr schwache Säuren mit Aciditätskonstanten von 10^{-12} bis 10^{-13} sind. Die Neutralisation dieser Säuren führt zu den Hydroxokomplexen $[\text{MeX}(\text{OH})]^{-2}$. Nur eine genauere Untersuchung unter Einhaltung konstanter Temperatur, konstanter ionaler Stärke und unter Vermeidung von Flüssigkeitspotentialen¹⁾ kann aber eine bestimmtere Aussage über die Bildungskonstanten dieser Hydroxokomplexe liefern.

Auf höhere Komplexe ist auch das Verhalten von La und Ce zurückzuführen, deren Kurven mit äquivalenten Mengen von HX^{-2} den kräftigen pH -Sprung schon bei $a = 1$ zeigen. Kurve IV, aufgenommen bei Gegenwart überschüssigen Complexons, zeigt, dass bei diesen dreiwertigen Ionen die höheren Komplexe besonders stabil sind: Der Sprung bei $a = 1$ ist nur schwach (bei La) oder gar nicht ausgebildet (bei Ce). Die Neutralisationskurven äquivalenter Mengen dieser dreiwertigen Metalle und HX^{-2} ergaben weiter, dass sich hier auch die Hydroxokomplexe leichter bilden als bei zweiwertigen Metallionen. $[\text{CeX} \cdot \text{aq.}]$ und $[\text{LaX} \cdot \text{aq.}]$ erwiesen sich nämlich als Säuren mit pK -Werten von etwa 9,2 bzw. 9,8.

Anders ist es bei Fe(III), Cr(III), Be und Al. Hier erhalten wir beidemale dieselbe Kurve bei Anwesenheit eines Complexonüberschusses oder bei der Titration äquivalenter Mengen. Offenbar sind hier die Hydroxokomplexe stabiler als die höheren Komplexe. Bei Fe(III) findet die Hydroxokomplexbildung schon unterhalb $\text{pH} = 5$ statt, und die Titration eines äquimolekularen Gemisches von Fe^{+3} und HX^{-2} liefert deshalb einen einzigen pH -Sprung, und zwar erst bei zwei Äquivalenten Base (Kurve V): $\text{Fe}^{+3} + \text{HX}^{-2} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{FeX}(\text{OH})]^{-2} + 2 \text{H}^+$. In einem weiteren Puffergebiet mit dem Mittelpunkt bei $\text{pH} = 8,99$ geht dieser Monohydroxokomplex dann sogar in einen Dihydroxokomplex $[\text{FeX}(\text{OH})_2]^{-2}$ über. Die Bildung dieser Hydroxokomplexe aus den Aquokomplexen ist von einem Farbwechsel begleitet: die Lösung wird bei Erhöhung des pH -Wertes immer tiefer gelb. Bleibt die alkalisch gemachte Lösung stehen, so fällt schliesslich Eisenhydroxyd oder Hydroxydsalz aus. Ähnlich ist es bei Cr(III) (Kurve VI), nur bildet sich der Hydroxokomplex $[\text{CrX}(\text{OH})]^{-}$ erst in einem Puffergebiet mit dem Mittelpunkt 6,45, so dass ein kleiner pH -Sprung beim Abszissenwert $a = 1$ auftritt. Dafür ist aber der Sprung bei $a = 2$ viel weniger stark ausgeprägt als beim Fe(III), da sich wieder ein Puffergebiet (Mittelpunkt 8,3) anschliesst, welches den Übergang des Monohydroxokomplexes in den Dihydroxokomplex $[\text{CrX}(\text{OH})_2]^{-2}$ anzeigt. Auch beim Chrom ist die Neutralisation von einem Farbwechsel begleitet, welcher von violett nach grün führt. Weiter muss noch bemerkt werden, dass sowohl beim Fe(III) als auch beim Cr(III) die Komplexbildung nicht momentan verläuft. Besonders beim Chrom muss die Lösung nach dem Zufügen des Complexons längere Zeit erwärmt werden, bevor die Titration ausgeführt werden kann.

Beim Aluminium findet sich ein kleiner pH -Sprung bei $a = 1$ und ein grösserer bei $a = 2$. Im dazwischen liegenden Puffergebiet mit dem Mittelpunkt $\text{pH} = 5,8$ geht die Partikel AlX in $\text{AlX}(\text{OH})^{-}$ über. Nun schliesst sich ein Puffergebiet mit dem Mittelpunkt $\text{pH} = 8,6$ an, welches die Entstehung des Dihydroxokomplexes $\text{AlX}(\text{OH})_2^{-2}$ anzeigt. Aber auch nachdem der Abszissenwert $a = 3$ passiert ist, wird weiter Base aufgenommen, was darauf hindeutet, dass der Dihydroxokomplex schliesslich in gewöhnliches Aluminat übergeht: $\text{AlX}(\text{OH})_2^{-2} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^{-} + \text{HX}^{-2} + \text{H}^+$.

¹⁾ G. Schwarzenbach, A. Willi und R. Bach, *Helv.* **30**, 1303 (1947).

Berylliumion bildet sicher nur ganz lockere Komplexe mit Nitrilotriacetat. Selbst in Gegenwart von K_2HX fällt bei Zugabe von Base Berylliumhydroxyd aus, und zwar bei demselben p_H -Wert wie bei Abwesenheit von Nitrilotriacetat.

Die folgende Tabelle I unterrichtet über die Gleichgewichtskonstanten der besprochenen Komplexbildungsreaktionen, wie sie aus den aufgenommenen Titrationskurven ohne weiteres hervorgehen:

Tabelle 1.

Bildungskonstanten der Mononitrilotriacetatkomplexe $[MeX]$, der Dinitrilotriacetatkomplexe $[MeX_2]$, der Hydroxo-nitrilotriacetatkomplexe $[MeX(OH)]$ und der Dihydroxo-nitrilotriacetatkomplexe $[MeX(OH)_2]$:

$$K_{k1} = \frac{(MeX)}{(Me) \cdot (X)}; K_{k2} = \frac{(MeX_2)}{(MeX) \cdot (X)}; K_{ac1} = \frac{(H^+) \cdot (MeXOH)}{(MeX)}; K_{ac2} = \frac{(H^+)(MeX(OH)_2)}{(MeXOH)}$$

	Ca	Cd	Co	Fe (II)	Mg	Mn	Ni	Zn	Ce	La	Al	Cr	Fe (III)
$\lg K_{k1}$	8,2	>10	>10	>10	7,0	~10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
$\lg K_{k2}$	3,4	5,7	3,9	?	3,2	3,7	4,7	3,0	8,1	7,4	—	—	—
$-\lg K_{ac1}$?	~12	~12	~12	?	~12	~12	~10	9,2	9,8	5,8	6,5	~4
$-\lg K_{ac2}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,6	7,3	9,0

Ein ? bedeutet, dass der Wert nicht bestimmt worden ist. Ein — bedeutet, dass sich der betreffende Komplex nicht bildet. Es handelt sich bei all diesen Zahlen um rohe Werte. Genauigkeit ca. $\pm 0,2$.

Arbeitsvorschrift.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass sich für die praktische komplexometrische Titration vor allem die zweiwertigen Metallionen eignen, nämlich: Ca, Cd, Co, Cu, Fe(II), Hg, Mn, Ni, Pb und Zn. Ferner sind auch die seltenen Erdmetalle gut titrierbar, doch haben wir nur Ce(III) und La praktisch untersucht. Mit einiger Geduld lassen sich auch Mg und Al in dieser Weise bestimmen. Bei Be und Cr(III) liegen die Neutralisationsverhältnisse nicht günstig. Bei Fe(III) hat man keine Methode, eventuell anwesende überschüssige Säure zu neutralisieren, und die starke Farbe der Komplexe macht die Anwendung von Farbenindikatoren fast unmöglich.

Für die Bestimmung werden benötigt:

1. Eine Alkalihydroxydlösung, CO_2 -frei, als Masslösung. KOH eignet sich etwas besser als NaOH, da auch Na schwache Komplexe bildet, der Unterschied wirkt sich aber praktisch wenig aus.

2. Eine neutral reagierende Lösung von Nitrilotriacetat. Diese wird am besten dadurch gewonnen, dass man 0,1 Mol (= 19,11 g) Nitrilotriessigsäure mit stärkerer Alkalihydroxydlösung bis zum Methylrotumschlag (Endfarbe vollkommen gelb) neutralisiert und dann mit CO_2 -freiem Wasser auf 1 Liter auffüllt. Diese Lösung ist, auch wenn sie in Glasgefäßen aufbewahrt wird, für viele Monate stabil.

Die auszuführenden Operationen lassen sich einteilen in:

a) Die Befreiung der Lösung des zu bestimmenden Metallions von überschüssiger Säure oder Base. Dies lässt sich bei Cd, Co, Fe(II), Mn, Ni und Zn leicht dadurch erreichen, dass man die Lösung auf den Farbumschlag von Methylrot oder Bromthymolblau bringt.

Mit Vorteil setzt man dabei etwas Ammoniumchlorid hinzu, wodurch eine Fällung von Hydroxydsalz des Metalles sicher vermieden wird. Bei La verwendet man α -Naphtholphalein, bei Ce Phenolrot und bei Ca und Mg Phenolphthalein bei der Neutralisation.

Im Falle von Hg(II) kann die Neutralisation nach Zugabe von $\{\text{NaCl}\}$ mit Methylrot durchgeführt werden.

Hat man Pb zu titrieren, so fügt man eine neutrale Lösung von $\{\text{K}_2\text{SO}_4\}$ hinzu und neutralisiert dann ebenfalls mit Methylrot. Der dabei entstehende Niederschlag von $\{\text{PbSO}_4\}$ löst sich bei der Zugabe von Komplexon leicht wieder auf. Es lässt sich mit Vorteil auch gefälltes und abfiltriertes $\{\text{PbSO}_4\}$ titrieren.

Überschüssige Säure in einer Lösung von Cu(II) lässt sich wegen starker Hydrolyse ebenfalls nicht einfach neutralisieren. Man kann hier so vorgehen, dass man die Bestimmung in einer gesonderten Probe der Lösung vornimmt, nachdem man $\{\text{KJ}\}$ zugegeben und das dabei entstandene Jod mit Thiosulfat entfärbt hat. Als Indikator dient wiederum Methylrot.

Bei Al schliesslich bestimmt man die überschüssige Säure ebenfalls in einer gesonderten Probe nach Zufügen von $\{\text{NaF}\}$ ¹⁾.

b) Zur derart „neutralisierten“ Metallsalzlösung wird nun das Nitrilotriacetat zugegeben, wobei es günstig ist, einen möglichst geringen Überschuss davon zu verwenden, nämlich nur wenig mehr als 1 Mol bei den zweiwertigen und 2 Mol bei den dreiwertigen Metallen. Ein zu grosser Überschuss an Komplexon verringert die p_{H} -Sprünge wegen stärkerer Ausbildung der höheren Komplexe.

c) Schliesslich wird das Gemisch mit der Alkalihydroxydlösung titriert, wobei der Endpunkt potentiometrisch, konduktometrisch oder mit Hilfe eines Farbenindikators ermittelt werden kann. Die Verwendung von CO_2 -freier Masslösung ist unerlässlich, da sämtliche p_{H} -Sprünge im Puffergebiet der Kohlensäure liegen. Die zu erwartenden Sprünge und die zu verwendenden Indikatoren können der Tabelle II entnommen werden. Die Werte dieser Tabelle gelten für eine Metallkonzentration von 10^{-2} bis 10^{-3} .

Ist das zu bestimmende Kation farbig, so muss man bei der Wahl des Indikators auf die Eigenfarbe der Lösung Rücksicht nehmen. Es hat sich gezeigt, dass man den Umschlag des Methylrotes bei Co, Ni und Cu recht gut erkennen kann. Die Sichtbarkeit bei Indikatoren die nach rot oder blau umschlagen (Phtaleine und Sulfonphtaleine), ist dagegen weniger gut.

Wird der Endpunkt potentiometrisch ermittelt, so darf man für Cu, Hg und Pb keine Wasserstoffelektrode verwenden. Die Chinhydronelektrode hat sich für diese Metalle gut bewährt.

d) Bei einiger Übung erreicht man mit diesen Titrationen leicht Genauigkeiten von 1%, unter Verwendung von Farbenindikatoren. Jede dieser Bestimmungen könnte aber auch zu einer Präzisionsmethode ausgearbeitet werden.

e) Handelt es sich um die Titration von Metallgemischen, so wird im allgemeinen als Resultat die Summe der Metalle erhalten. Für den Beginn des Sprunges ist dabei dasjenige Kation massgebend, dessen Einzelsprung beim höchsten p_{H} -Wert beginnt. Das obere Ende des Gemischsprunges ist andererseits durch dasjenige Metall gegeben, bei welchem die Kurve am frühesten nach rechts abbiegt. Die p_{H} -Effekte bei Metallgemischen sind also im allgemeinen kleiner als diejenigen, welche bei der Titration von Reinetallen auftreten. Es sollen später noch Möglichkeiten angegeben werden, gewisse Metalle neben andern zu tarnen und metallspezifische Indikatoren zu verwenden.

¹⁾ Graham, J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 472 (1946).

Tabelle 2.

Metall	Sprung bei $a =$	Methode A		Methode B	
		Sprunggebiet	Indikator	Sprunggebiet	Indikator
Ca ¹⁾	1	6,8—9,0	Phenolphth.	8,5—9,6	Thymolphth.
Cd	1	4,5—6,3	Methylrot	5,0—7,0	p-Nitrophenol
Co(II)	1	4,7—7,9	Methylrot	6,0—8,7	Neutralrot
Cu(II)	1	4,5—8	Methylrot	5,0—8	Methylrot
Fe(II)	1	nicht geprüft		6,7—8,7	Kresolrot
Hg(II)	1	4,5—9	Methylrot	nicht geprüft	
Mn	1	6,0—8,4	Bromthymolbl.	7,9—9,2	Kresolrot
Ni	1	4,6—7,5	Methylrot	5,5—7,8	Neutralrot
Pb	1	5,0—8	Methylrot	5,0—8	Bromthymolbl.
Zn	1	4,9—8,0	Methylrot	6,2—8,0	Bromthymolbl.
Ce(III)	1 und 2	7,0—8,2	Phenolrot	8,4—9,5	Thymolblau
La(III)	1 und 2	7,4—8,6	α -Naphtolphtal.	8,5—10,1	Phenolphth.
Al	1 und 2	7,0—8,0	Phenolrot	7,0—8,0	Phenolrot
Mg ¹⁾	1	7,5—9,0	α -Naphtolpht.	nicht titrierbar	
Cr(III)	1 und 2	nicht titrierbar			
Fe(III)	2	nicht titrierbar			

Die Gruppen 1 und 2 der obigen Tabelle enthalten die 12 Kationen, welche mühelos bestimmbar sind. Bei Al und Mg arbeitet die Methode weniger gut, und die Kationen der 4. Gruppe sind nicht bestimmbar. Es muss noch bemerkt werden, dass die Höhe der p_H -Sprünge recht empfindlich von den Versuchsbedingungen abhängt. Vor allem ist es wichtig, keinen zu grossen Überschuss an Komplexon zuzugeben und in nicht zu konzentrierter Lösung zu arbeiten.

B. Titration mit Alkali-nitrilotriacetat als Masslösung.

Anstatt die Lösung des zu bestimmenden Metalls mit HX^{-2} zu versetzen und nachher die entstandene Säure alkalimetrisch zu titrieren (siehe Abschnitt A), kann man auch direkt X^{-3} als Masslösung verwenden. Man bringt dann die Metallösung auf einen p_H -Wert von etwa 5 und erhält für die Endpunktsindikation wiederum p_H -Sprünge, weil das erste Auftreten von X^{-3} in der Lösung eine alkalische Reaktion hervorruft. Natürlich sind die dabei zu erhaltenen Neutralisationskurven nicht unabhängig von den unter A besprochenen. Der Unterschied der beiden Methoden besteht ja einzig darin, dass das Ion X^{-3} bei Methode A erst in der zu titrierenden Lösung mit KOH aus HX^{-2} entsteht, während es bei B direkt aus der Bürette zugegeben wird. Der p_H -Sprung muss deshalb bei beiden

¹⁾ Über weitere Methoden zur Bestimmung von Mg und Ca siehe Helv. 29, 811 (1946).

Die Veröffentlichung über eine Methode, welche mit metallspezifischen Indikatoren arbeitet und der beschriebenen entschieden überlegen ist, soll in Kürze erfolgen.

Methoden an derselben Abszissenstelle erfolgen, also für die zweiwertigen Kationen bei $a = 1$ und für La und Ce sowohl bei $a = 1$ als auch bei $a = 2$.

Die Kurven nach A und nach B fallen aber nur im Sprunggebiet zusammen. Der p_H -Sprung selbst erscheint bei der Methode B um 0,5 bis 1,5 Einheiten nach oben verschoben und eher etwas kürzer. Die Fig. 4 zeigt theoretisch berechnete Kurven für Lösungen, welche neben dem Metallsalz von der Konzentration 10^{-3} noch 10^{-5} Mole freier Mineralsäure pro Liter enthalten. Diese Säuremenge, welche dem p_H -Wert 5 entspricht, beträgt somit 1% der anwesenden Metallmenge. Aus den Kurven der Fig. 4 folgt, dass beim Äquivalentspunkt kräftige Sprünge auftreten müssen, sobald die Komplexbildungskonstante den Wert von 10^{+12} übersteigt. Ist K_k grösser als 10^{+12} , so sollte das p_H bis kurz vor dem Endpunkt konstant bleiben, um dann plötzlich aufzusteigen.

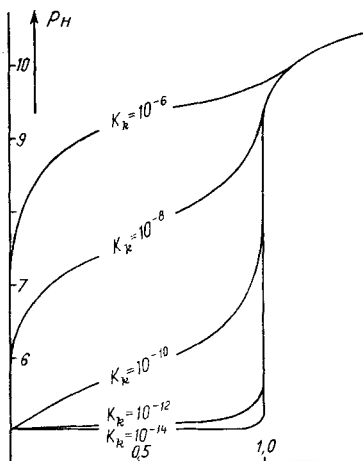


Fig. 4.

Berechneter p_H -Verlauf bei der Titration eines Metallkations von der Konzentration 10^{-3} mit Nitrilotriacetat $\{K_3X\}^1$.

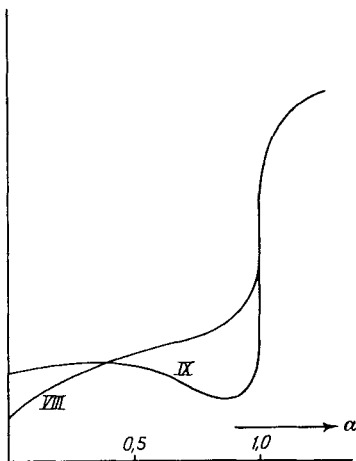


Fig. 5.

Praktisch erhaltene Titrationskurven bei Zn. ($K_k > 10^{12}$). Im Falle von Kurve VIII enthält die Masslösung eine Spur mehr und bei Kurve IX eine Spur weniger als 3 Mole KOH pro Mol Nitrilotriessigsäure.

$a = \text{Mole } K_3X \text{ pro Metall.}$

¹⁾ Für die Berechnung wurde angenommen, das Metallsalz sei nicht hydrolytisch gespalten und dessen Lösung enthalte noch 1% freie Mineralsäure, entsprechend einem p_H von 5. Dann gelten folgende 6 Gleichungen:

$$\frac{(\text{MeX})}{(\text{Me}) \cdot (\text{X})} = K_k; \quad \frac{(\text{H}) \cdot (\text{X})}{(\text{HX})} = 2 \cdot 10^{-11}; \quad (\text{H}) \cdot (\text{OH}) = K_w;$$

$$[\text{Me}] + [\text{MeX}] = c_m = \text{Metallkonzentration} = 10^{-3};$$

$$[\text{MeX}] + [\text{X}] + [\text{HX}] = a \cdot c_m = \text{Gesamtkonzentration des Komplexons};$$

$$[\text{H}] + [\text{HX}] - [\text{OH}] = s = \text{anfängliche Konzentration der freien Mineralsäure} = 10^{-5}.$$

Die Konzentrationen wurden den Aktivitäten gleichgesetzt und keine Rücksicht genommen auf die Vergrößerung des Volumens während der Titration.

Praktisch erhält man allerdings fast immer Kurventypen, wie sie von der Fig. 5 gezeigt werden. Der Unterschied gegenüber der theoretisch berechneten Kurve rührt vor allem davon her, dass bei der Herstellung der Masslösung stets mit einem gewissen Fehler in bezug auf den Neutralisationsgrad der Nitrilotriessigsäure zu rechnen ist. Enthält die Masslösung eine Spur mehr als 3 Mole KOH pro H_3X , so steigt das p_H schon vor dem Äquivalentspunkt zu stark an, und die Sprunghöhe wird dadurch verkleinert (Kurve VIII). Enthält die Masslösung dagegen etwas weniger als 3 Mole KOH pro H_3X , so entsteht der Kurventyp IX, weil durch Umsatz zwischen dem Metallion und HX^{-2} Wasserstoffionen entstehen, welche das p_H im ersten Teil der Kurve zum Sinken bringen. Dadurch wird die Höhe des Endsprunges vergrössert, und deshalb wirkt sich ein derartiger Fehler im Neutralisationsgrad günstig aus.

Auch der Kurvenast nach dem Äquivalentspunkt ist bei den beiden Titrationsarten verschieden, indem bei B die Linie erst bei etwas höheren p_H -Werten nach rechts abbiegt. Der Grund ist darin zu suchen, dass bei Methode B beim Endpunkt nur sehr wenig HX^{-2} (entstanden durch Hydrolyse von X^{-3} oder ungenaues Neutralisationsverhältnis in der Masslösung) vorhanden ist, was sich über die Gleichgewichte: $HX^{-2} \rightleftharpoons H^+ + X^{-3}$ bzw. $MeX^- + HX^{-2} \rightleftharpoons H^+ + MeX_2^{-4}$ auf das p_H auswirkt.

Bei Fe(III), Cr(III), Be und Al sind die nach A oder B aufgenommenen Kurven fast identisch, weil sich bei den beiden Methoden Hydrokomplexe bilden.

Arbeitsvorschrift.

Man kann also nach Methode B genau dieselben Kationen titrieren, welche im Abschnitt A (S. 334) erwähnt worden sind. Wiederum hat man vorerst die Metallsalzlösungen von eventuell anwesender überschüssiger Säure zu befreien. Diese „Neutralisation“ erfolgt wiederum nach Abschnitt A (a, S. 334). Schliesslich wird mit der Masslösung von K_3X titriert und der Endpunkt potentiometrisch, konduktometrisch oder mit Hilfe eines Farbenindikators bestimmt. Die zu verwendenden Indikatoren sind ebenfalls in die Tabelle II aufgenommen worden.

Herstellung der Masslösung.

0,1 Mol Nitrilotriessigsäure (= 19,11 g) wird mit einer stärkeren, CO_2 -freien Alkali-hydroxydlösung bis zum völligen Umschlag des Methylrotes nach Gelb neutralisiert und hierauf nochmals die Hälfte der hierzu notwendigen Menge Lauge hinzugefügt. Nun versetzt man noch mit 10 cm³ neutral reagierender Komplexeonlösung (siehe S. 338) und füllt mit CO_2 -freiem Wasser auf 1 Liter auf. Durch den Zusatz von neutraler Komplexeonlösung erreicht man, dass die fertige Masslösung etwas weniger als 3 Mole Alkali-hydroxyd pro Nitrilotriessigsäure enthält, was sich auf die Höhe des Endsprunges günstig auswirkt. Der Zusatz verändert den Titer der Masslösung nicht.

Diese alkalische Nitrilotriacetatlösung kann leider nicht längere Zeit in Glasflaschen aufbewahrt werden, da sie Glas ziemlich rasch angreift. Ein Liter derartiger Masslösung hatte im Verlauf von 8 Monaten aus gewöhnlichem Flaschenglas $2 \cdot 10^{-2}$ Mole SiO_2 und $2 \cdot 10^{-3}$ Mole CaO herausgelöst. Die Lösung verbrauchte bei der Neutralisation auch etwa 10% mehr an HCl . Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, dass beim Lösen von CaO und Na_2O des Glases Hydroxylionen in die Lösung gelangen müssen.

Experimenteller Teil.

1. Die verwendeten Metallsalze.

Al: $\{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2, 12 \text{ H}_2\text{O}\}$ wurde aus Wasser mehrmals umkrystallisiert und an der Luft vor der Einwage getrocknet. Be: $\{\text{BeSO}_4, 4 \text{ H}_2\text{O}\}$ aus Wasser umkrystallisiert und luftgetrocknet. Die Prüfung auf Al mit Oxychinolin war negativ. Ca: Es wurde eine Lösung von krystallisiertem $\{\text{CaCl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}\}$ hergestellt und darin der Ca-Gehalt gravimetrisch ermittelt. Cd: Es wurde $\{\text{CdSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}\}$ aus Wasser umkrystallisiert und bei dunkler Rotglut entwässert. Ce: Es wurde ein Präparat von $\{\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3, 8 \text{ H}_2\text{O}\}$ verwendet und darin der Ce-Gehalt gravimetrisch ermittelt. Co: $\{\text{CoSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}\}$ wurde aus Wasser umkrystallisiert und bei Rotglut entwässert. Cr: $\{\text{KCr}(\text{SO}_4)_2, 12 \text{ H}_2\text{O}\}$ wurde aus reinstem Dichromat selbst hergestellt, umkrystallisiert und lufttrocken verwendet. Cu: $\{\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}\}$ wurde aus reinstem Elektrolytkupfer hergestellt, umkrystallisiert und lufttrocken verwendet. Fe(II): $\{\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}\}$ wurde aus Wasser umkrystallisiert und lufttrocken verwendet. Fe(III): Aus einem Präparat von $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}\}$ (Kahlbaum, reinst) wurden gut ausgebildete Krystalle ausgelesen und für die Lösung verwendet. La: Es stand ein angeblich reines Präparat von $\{\text{LaCl}_3, 7 \text{ H}_2\text{O}\}$ zur Verfügung, von welchem der La-Gehalt gravimetrisch ermittelt wurde. Mg: Von gut krystallisiertem $\{\text{MgCl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}\}$ wurde eine Lösung bereitet und deren Gehalt an Mg gravimetrisch ermittelt. Mn: $\{\text{MnSO}_4, 4 \text{ H}_2\text{O}\}$ wurde aus Wasser umkrystallisiert und bei Rotglut entwässert. Ni: Von gut krystallisiertem $\{\text{NiSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}\}$ wurde der Ni-Gehalt gravimetrisch bestimmt. Pb: $\{\text{PbCl}_2\}$ wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert und lufttrocken verwendet. Zn: Gut krystallisiertes $\{\text{ZnSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}\}$ wurde lufttrocken verwendet.

Sämtliche Salze wurden zudem erst verwendet, nachdem sie auf mögliche Verunreinigungen qualitativ geprüft worden waren.

2. Masslösungen.

Zur Bereitung der CO_2 -freien KOH wurde zuerst $\{\text{Ag}_2\text{O}\}$ aus Silbernitrat mit NaOH gefällt, dieses mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und längere Zeit mit reinem Wasser ausgekocht, um vorhandenes Carbonat in Oxyd überzuführen. Das Silberoxyd wurde dann in geringem Überschuss in ausgekochte CO_2 -freie n.-KCl eingetragen, die Suspension in geschlossener Flasche einige Stunden geschüttelt, sedimentiert und die klare Lauge abgehebert. Diese Lösung erwies sich als absolut CO_2 -frei, enthält aber noch geringe Spuren von Silber, was jedoch keinerlei Störungen verursachte. Mit dieser Lauge wurden die Nitrilotriacetatlösungen nach S. 334 und 338 zubereitet und durch Verdünnen die 0,1-n. KOH gewonnen. Dazu wurde ausgekochtes, destilliertes Wasser verwendet. Die Einstellung der alkalischen Masslösung wurde mit Benzoesäure, Oxalsäure und Nitrilotriessigsäure vorgenommen. Die derart erhaltenen Titer stimmten innerhalb der möglichen Ablesefehler miteinander überein.

3. Titrationen.

Für die Titrationen dienten 120 cm^3 der Metallsalzlösung von einer Konzentration von etwa $1\text{--}2 \cdot 10^{-3}$. Die 0,1-n. Masslösung wurde aus einer Mikrobürette zugegeben und davon $1\text{--}4 \text{ cm}^3$ gebraucht. Dies hat den Vorteil, dass sich das Titrationsvolumen nur

wenig ändert und auch sonst theoretisch übersichtliche Verhältnisse herrschen. Andererseits verringerte sich dadurch die Genauigkeit der Bestimmung des Äquivalenzpunktes indem die Ablesefehler auf der Bürette etwa 1 % betrugen. Der Verbrauch an Masslösung bis zum p_H -Sprung lag in allen Fällen innerhalb dieses Ablesefehlers beim theoretisch zu erwartenden Wert. An dem streng stöchiometrischen Verlauf der Titrationsreaktion ist also nicht zu zweifeln. Bürette und Pipetten wurden vor der Verwendung durch Auswägen geeicht.

Sämtliche Titrationskurven wurden potentiometrisch aufgenommen, wobei fast stets die Wasserstoffelektrode als Indikator diente. Einzig für Lösungen mit Pb, Cu und Hg wurde die Chinhydronelektrode verwendet. Als Gegenelektrode diente Ag/AgCl in 0,1-n. KCl und als Zwischenelektrolyt 1-n. KCl. Der Standardwert für E_0 in der Gleichung: $p_H = (E - E_0)/0,058$ wurde durch häufige Aufnahme der Neutralisationskurve von Essigsäure immer wieder neu festgestellt.

Zusammenfassung.

1. Es werden zwei Methoden zur Titration von: Al, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Fe(II), Hg(II), La, Mn, Mg, Ni, Pb und Zn angegeben, welche mit einer Genauigkeit von mindestens 1 % arbeiten und auch für recht verdünnte Lösungen anwendbar sind. Arbeitsvorschriften siehe S. 334 und 338.

2. Es werden Bildungskonstanten von Komplexen der unter 1 genannten Metalle, sowie von Cr(III) und Fe(III) mit Nitrilotriacetat angegeben. Weiter werden Aussagen über die Bildungskonstanten von Hydroxo- und Dihydroxo-nitrilotriacetatkomplexen gemacht.

Das Potentiometer, welches für diese Arbeit Verwendung fand, ist mit Hilfe von Mitteln aus der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* angeschafft worden.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

54. Experimentelle Untersuchungen an gequollenem, vulkanisiertem Kautschuk

von R. Pasternak und Werner Kuhn.

(8. I. 48.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit ist das Problem des Quellungsgleichgewichts sowie das Problem der mechanischen und optischen Eigenschaften gequollener kautschukartiger Stoffe theoretisch behandelt worden¹⁾. Die dort unter Zugrundelegung bestimmter modellmässiger Vorstellungen erhaltenen Aussagen sollen

¹⁾ W. Kuhn, R. Pasternak und H. Kuhn, *Helv.* **30**, 1705 (1947). Diese Arbeit wird im folgenden als l. c. I bezeichnet. Über eine Behandlung des Quellungsgleichgewichts sowie der mechanischen Eigenschaften des gequollenen Kautschuks in erster Näherung siehe P. J. Flory und J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11**, 521 (1943); **12**, 412 (1944). Nach persönlicher Mitteilung sind die optischen Eigenschaften des gequollenen Kautschuks in der ersten Näherung auch von R. L. G. Treloar behandelt worden.